

Molekulare Reaktionsdynamik

**Von Raphael D. Levine
Professor an der Hebrew University Jerusalem
und Richard B. Bernstein †**

**Nach der Ausgabe von 1989 aus dem Englischen übersetzt
von Prof. Dr. Christoph Schlier
Universität Freiburg**

Mit 299 Figuren



B. G. Teubner Stuttgart 1991

Inhalt

1	Molekulare Stöße - ein erster Überblick	17
1.1	Was heißt Moleküldynamik?	17
1.2	Ein Beispiel: Infrarot-Chemilumineszenz	18
1.2.1	Verteilung der Energiezustände der Produkte	19
1.2.2	Von der Besetzungsinversion zum chemischen Laser	20
1.3	Wozu Moleküldynamik?	21
1.3.1	Die pragmatische Betrachtungsweise	21
1.3.2	Ungleichgewicht	22
1.3.3	Die puristische Betrachtungsweise	24
1.4	Ein einfaches Modell für die Energieaufteilung	25
1.4.1	Der Zuschauer	26
1.4.2	Die Winkelverteilung der Produkte	27
1.4.3	Eine quantitative Betrachtung	27
1.4.4	Die Rückwärtsreaktion	29
1.4.5	Laser in der Moleküldynamik	30
1.5	Was wollen wir wissen?	33
1.5.1	Die Größe der Moleküle	34
1.5.2	Die Winkelverteilung	34
1.5.3	Energie und chemische Umwandlung	35
1.5.4	Die Praxis der molekularen Reaktionsdynamik	35
1.5.5	Energieübertragende Stöße	36
1.5.6	Molekulare Reaktionsdynamik	37
1.6	Zum Weiterlesen	39
1.6.1	Allgemeine Liste von Sammelbänden und Übersichtsartikeln, die im ganzen Buch ohne weiteren Hinweis zitiert werden	39
1.6.2	Kürzere Übersichtsartikel als Ergänzung zu Kapitel 1	43
2	Molekulare Stöße	44
2.1	Molekulare Stöße und freie Weglänge	44

10 Inhalt

2.1.1	Der Begriff der Molekülgröße	44
2.1.2	Transporterscheinungen	45
2.1.3	Bestimmung der freien Weglänge im Streuexperiment	45
2.1.4	Der Streuquerschnitt	47
2.1.5	Die Stoßfrequenz	48
2.1.6	Moleküle als harte Kugeln	49
2.1.7	Realistische intermolekulare Potentiale	51
2.1.8	Der Begriff der Molekülgröße	54
2.2	Die Dynamik elastischer Stöße	56
2.2.1	Elastische Stöße strukturloser Teilchen	56
2.2.2	Das Schwerpunktsystem	56
2.2.3	Die Zentrifugalenergie	58
2.2.4	Der Stoßparameter	59
2.2.5	Drehimpulserhaltung und Stoßparameter	62
2.2.6	Die Zentrifugalbarriere	63
2.2.7	Der Stoßquerschnitt	65
2.3	Der Reaktionsquerschnitt	67
2.3.1	Definition des Reaktionsquerschnitts	68
2.3.2	Die energetische Schwelle für eine Reaktion	69
2.3.3	Anforderungen an die Translationsenergie	73
2.4	Die Reaktionswahrscheinlichkeit	73
2.4.1	Die Reaktivitätsfunktion	73
2.4.2	Der Reaktionsquerschnitt	74
2.4.3	Eine einfache Reaktivitätsfunktion	75
2.4.4	Der sterische Faktor	76
2.4.5	Reaktionsasymmetrie	77
2.4.6	Die Zentrifugalbarriere als Reaktionshindernis	80
2.4.7	Querschnitte für Reaktionen ohne Barriere	81
2.4.8	Reaktionen mit energetischer Schwelle	82
2.4.9	Ein einfaches Modell sterischer Erfordernisse	84
2.5	Zum Weiterlesen	87
3	Streuung als Sonde für die Stoßdynamik	90
3.1	Elastische Streuung als Sonde für das Wechselwirkungspotential	91
3.1.1	Die Winkelablenkung	91
3.1.2	Die Ablenkfunktion	91

3.1.3	Die Winkelverteilung im Schwerpunktsystem	94
3.1.4	Streuung als Potentialsonde	97
3.1.5	Vom Potential zur Ablenkfunktion	98
3.1.6	Der differentielle Streuquerschnitt	100
3.1.7	Der quantenmechanische Zugang zur elastischen Streuung	103
3.1.8	Integraler Streuquerschnitt und Glorieneffekt	108
3.1.9	Regenbogenstreuung als Sonde für den Potentialtopf	111
3.1.10	Regenbögen in der inelastischen Streuung	113
Exkurs 3A	Beziehungen zwischen Schwerpunkt- und Laborsystem	117
3.2	Zwischenmolekulare Potentiale aus Experiment und Theorie	120
3.2.1	Quellen für Wechselwirkungspotentiale	120
3.2.2	Potentialkurven aus Streuexperimenten	121
3.2.3	Der nichtsphärische Anteil des zwischenmolekularen Potentials	125
3.2.4	Langreichweitige zwischenmolekulare Kräfte	129
3.3	Winkelverteilungen in direkten reaktiven Stößen	132
3.3.1	Der Begriff des direkten reaktiven Stoßes	132
3.3.2	Winkelverteilungen für direkte Reaktionen	134
3.3.3	Das optische Modell für direkte Reaktionen	137
3.3.4	Nichtreaktive Streuung	138
3.3.5	Winkelverteilungen für Rückwärtsreaktionen	139
3.4	Zum Weiterlesen	142
4	Chemische Dynamik als Vielkörperproblem	146
4.1	Energie und chemische Veränderung	146
4.1.1	Energieaufteilung	146
4.1.2	Energiebedarf	149
4.2	Dreikörperpotentiale in chemischen Reaktionen	151
4.2.1	Potentialenergieflächen	151
4.2.2	Der Reaktionsweg	155
4.2.3	Die Bestimmung von Potentialflächen	159
4.2.4	Halbempirische Potentialflächen	162
4.2.5	Der „Harpunen“-Mechanismus	165
4.2.6	Der sterische Faktor: Qualitativ und quantitativ	168
4.2.7	Der sterische Effekt im Polardiagramm	173
4.2.8	Unimolekulare Reaktion und stoßinduzierte Dissoziation	177

12 Inhalt

4.3	Die Methode der klassischen Trajektorien	180
4.3.1	Von der Potentialfläche zur Dynamik	180
4.3.2	Die Notwendigkeit, Trajektorien zu mitteln	181
4.3.3	Energieaufteilung in exoergischen Reaktionen	184
4.3.4	Energiebedarf in Reaktionen mit einer Barriere	188
4.3.5	Dynamische Daten aus klassischen Trajektorien	190
4.3.6	Direkte und komplexe Stöße	193
4.3.7	Monte-Carlo-Integration	197
Exkurs 4A	Massengewichtete Koordinaten	199
Exkurs 4B	Die Rolle des Drehimpulses	204
Exkurs 4C	Kinematische Modelle	206
4.4	Von der mikroskopischen Dynamik zur makroskopischen Kinetik	208
4.4.1	Zustandsspezifische Ratenkoeffizienten	209
4.4.2	Summiere über Endzustände, mitte über Anfangszustände . .	210
4.4.3	Detailliertes Gleichgewicht	213
4.4.4	Der thermische Ratenkoeffizient	215
4.4.5	Die Aktivierungsenergie	217
4.4.6	Die Konfiguration ohne Wiederkehr	219
4.4.7	Berechnung der Reaktionsrate	220
4.4.8	Der aktivierte Komplex	225
4.4.9	Die Statistische Näherung	228
4.4.10	Komplexstöße: Unimolekulare und bimolekulare Raten . . .	230
4.4.11	Selektive Photochemie	234
4.5	Zum Weiterlesen	237
5	Die Praxis der Moleküldynamik	246
5.1	Wunsch und Wirklichkeit	246
5.1.1	Wünsche	246
5.2	Moleküle, Strahlung und Laserwechselwirkung	249
5.2.1	Chemilumineszenz	249
5.2.2	Chemische Laser	251
5.2.3	Der Laser als Pumpe und Analysator	254
5.2.4	Photofragmentations-Spektroskopie	258
5.2.5	Laser zum Auslösen und Nachweisen chemischer Prozesse . .	268
Exkurs 5A	Laserinduzierte Fluoreszenz	270
5.3	Streuung von Molekül- und Ionenstrahlen	275

5.3.1	Gekreuzte Molekularstrahlen	275
5.3.2	Ionen-Molekül-Reaktionen	278
Exkurs 5B	Überschallstrahlen	285
5.4	Stoßprozesse als Untersuchungsmethode	290
5.4.1	Winkelverteilungen von Reaktionsprodukten	290
5.4.2	Streuung im Geschwindigkeitsraum	291
5.4.3	Höhenlinienkarten der Intensität: Qualitative Ergebnisse	296
5.4.4	Translationsexoergizität und Winkelverteilung	300
5.5	Der Überraschungswert	304
5.5.1	Maße für Selektivität und Spezifzität	305
5.5.2	Überraschungs-Analyse der Energieaufteilung	307
5.5.3	Überraschungs-Analyse des Energiebedarfs	314
5.5.4	Der Formalismus der Entropie-Maximierung	316
Exkurs 5C	Die A-priori-Verteilung	320
5.6	Quantendynamik	323
5.6.1	Gekoppelte Kanäle	324
5.6.2	Von der S-Matrix zum Streuquerschnitt	326
5.6.3	Die klassische Bahn als Grenzfall	329
5.6.4	Die „plötzliche“ Näherung für schnelle Stöße	332
5.6.5	Wellenpakete	334
5.6.6	Natürliche Stoßkoordinaten	336
5.6.7	Statistische Dynamik	336
5.6.8	Schlußbemerkungen	338
5.7	Zum Weiterlesen	339
6	Energieübertragung zwischen Molekülen	349
6.1	Makroskopische Beschreibung der Energieübertragung	349
6.1.1	Gleichgewicht und Nichtgleichgewicht	350
6.1.2	Ratengleichungen für die Relaxation	351
6.1.3	Die Relaxationszeit	352
6.1.4	Überblick über Relaxationsraten	353
6.1.5	Eine Hierarchie von Relaxationszeiten	355
6.1.6	Laserinduzierte Fluoreszenzspektroskopie	356
6.1.7	V-V'-Prozesse in mehratomigen Molekülen	356
6.1.8	Der CO ₂ -Laser	362
6.2	Einfache Modelle der Energieübertragung	363

14 Inhalt

6.2.1	Zwei Extremfälle	363
6.2.2	Der Adiabasie-Parameter	366
6.2.3	Die „Exponentiallücke“	368
6.2.4	Zwischenmolekulare Potentiale für Schwingungsanregung	372
6.2.5	Schwingungsübertragung im Landau-Teller-Modell	375
6.2.6	Klassische Trajektorien und das Landau-Teller-Modell	378
6.2.7	Rotationsübertragung im plötzlichen Grenzfall	380
6.3	Zustandsspezifische inelastische Stöße	385
6.3.1	Zustandsspezifische Ratenkoeffizienten	385
6.3.2	Molekularstrahlversuche zu inelastischen Stößen	390
6.3.3	Winkelverteilungen	392
6.4	Stöße von Molekülen an Oberflächen	394
6.4.1	Oberflächenstreuung	394
6.4.2	Inelastische Atomstreuung an Oberflächen	395
6.4.3	Experimente zur Molekül-Oberflächenstreuung	399
6.5	Bimolekulare Spektroskopie	403
6.5.1	Stöße und Spektroskopie	404
6.5.2	Stoßinduzierte Lichtabsorption	405
6.5.3	Quasigebundene Zustände und Prädissoziation	407
6.5.4	Druckverbreiterung von Spektrallinien	409
6.5.5	Bimolekulare Emissionsspektroskopie	412
6.5.6	Laserunterstützte Stoßprozesse	420
6.6	Energieübertragung zwischen elektronischen Freiheitsgraden	425
6.6.1	Stöße elektronisch angeregter Teilchen	425
6.6.2	Löschprozesse	427
6.6.3	Der Helium-Neon-Laser	430
6.6.4	Strahlungslose Übergänge	431
6.6.5	Kurvenkreuzung	434
6.6.6	Der Adiabasie-Parameter	435
6.6.7	Die Übergangswahrscheinlichkeit nach Landau und Zener	436
6.6.8	Winkelverteilungen bei Kurvenkreuzung	438
6.6.9	Sterische Effekte in Stößen elektronisch angeregter Reaktanden	441
6.6.10	Zurück zur Chemie	441
Exkurs 6A	Stimulierte Emission, Laserwirkung und Moleküllaser	442
6.7	Zum Weiterlesen	448

7	Reaktionsdynamik und chemische Reaktivität	457
7.1	Fallstudie einer einfachen Reaktion	457
7.1.1	Die Reaktion $F + H_2$	457
7.1.2	Frühe Experimente	457
7.1.3	Ein Meilenstein: Kreuzstrahlexperimente	458
7.1.4	Theoretische Vorstöße	460
7.1.5	Endlich definitive Produktverteilungen!	463
7.1.6	Produktwinkelverteilungen und Resonanzen	471
7.2	Stoßkomplexe: ihre Bildung und ihr Zerfall	474
7.2.1	Bimolekulare und unimolekulare Konzepte vereinigt	474
7.2.2	Ein einfaches Modell für die Winkelverteilung	475
7.2.3	Qualitative Kriterien für Komplexbildung: Struktur und Stabilität	480
7.2.4	Quantitative Überlegungen: Die verfügbare Energie	487
7.2.5	Die unimolekulare Rate nach der RRKM-Theorie	490
7.2.6	Energieaufteilung und Energiebedarf in komplexen Stößen	492
7.3	Multiphoton-Dissoziation	495
7.3.1	Inermolekulare Umverteilung der Schwingungsenergie	495
7.3.2	Multiphoton-Dissoziation im Infraroten	498
7.3.3	Molekularstrahlexperimente	502
7.3.4	Multiphoton-Ionisation und -Fragmentation	505
Exkurs 7A	Jenseits von RRKM und QET	509
7.4	Van-der-Waals-Moleküle und Cluster	512
7.4.1	Cluster-Strahlen	512
7.4.2	Spektroskopische und strukturelle Fragen	515
7.4.3	Die chemische Reaktivität von Clustern	519
7.4.4	Reaktionsdynamik	521
7.5	Moleküldynamik von Oberflächenreaktionen	527
7.5.1	Adsorption und Desorption	527
7.5.2	Dissoziative Adsorption	531
7.5.3	Heterogene chemische Reaktivität	536
7.5.4	Die Dynamik von Gas-Oberflächen-Reaktionen	539
7.5.5	Laserinduzierte Prozesse	542
7.6	Stereospezifische Dynamik	544
7.6.1	Orientierung von Reaktandenmolekülen	544

16 Inhalt

7.6.2	Orbitale Steuerung	553
7.6.3	Ausgerichtete Reaktionsprodukte	554
7.6.4	Energiefreisetzung im Rückstoß	560
7.6.5	Photopolarisation	562
7.7	Neue Horizonte	567
7.7.1	Chemische Reaktivität verstehen	567
7.7.2	Richtungen in die Zukunft	569
7.8	Zum Weiterlesen	575
Anhang		584
	Nützliche Zahlenwerte	584
	A Werte einiger Fundamentalkonstanten	584
	B Umrechnungsfaktoren alter Einheiten	584
	C Energieäquivalente	585
	Lexikon von Fachausdrücken	586
	A Englisch-Deutsch	586
	B Deutsch-Englisch	588
Autorenverzeichnis		590
Sachverzeichnis		604